

乙烯-醋酸乙烯酯材料的改性与应用研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2017.04.007

郝喜海 史堡匀

湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘要:介绍了EVA材料的3种主要改性方法(共混改性、接枝改性和交联改性)以及加工工艺,并对EVA改性材料在阻燃、导电、发泡、太阳能胶膜、热熔胶和包装薄膜等方面的应用情况进行了综述。通过分析EVA材料在改性技术上的不足和应用范围上的局限性,对其未来在加工工艺上的改进方法及其在防滑运输包装领域的应用进行了展望。

关键词: 乙烯-醋酸乙烯酯; 共混改性; 接枝改性; 交联改性

中图分类号: TQ325.1

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2017)04-0058-08

0 引言

乙烯-醋酸乙烯酯(ethylene-vinyl acetate, EVA),是由乙烯单体和醋酸乙烯酯(vinyl acetate, VA)单体在引发剂作用下,经共聚得到的透明、无味、无毒的热塑性塑料,与高密度聚乙烯(high density polyethylene, HDPE)、低密度聚乙烯(low density polyethylene, LDPE)和线型低密度聚乙烯(linear low density polyethylene, LLDPE)并称为四大乙烯系列共聚物^[1]。由于醋酸乙烯酯侧基的引入,EVA材料具有抗老化性、耐候性、耐变色性以及优良的机械性能,且成本低廉、绿色环保、加工性能优越,近年来成为国内外学者研究的热点^[2]。

EVA材料的性能及应用与醋酸乙烯酯(VA)的含量有关,其中薄膜级、发泡级、热熔胶级的EVA材料,其VA质量分数分别为5%~15%, >15%~20%, >20%~45%; EVA弹性体和EVA乳液的VA质量分数分别为>45%~70%, >70%^[3]。本文拟对近几年来EVA材料的改性方法及其改性材料的应用进行综述,并对未来其在加工工艺上的改进及其在

防滑运输包装领域的应用进行展望。

1 EVA材料的改性及加工工艺

1.1 共混改性

共混改性是将两种或多种不同结构和功能的材料进行熔融共混,从而得到均一、稳定的复合材料,如图1所示。此方法操作简便,是EVA材料改性研究中常用的方法,且改性后的聚合物同时具备共混单体的优良性质。

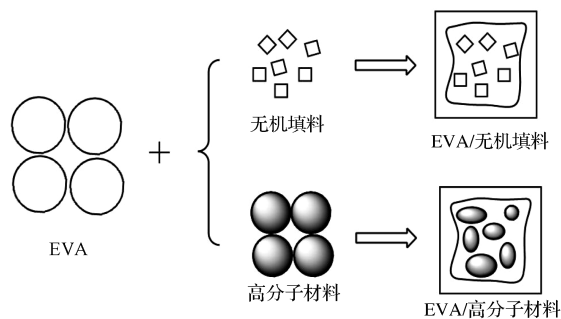


图1 EVA共混改性示意图

Fig. 1 Blending modification of EVA

收稿日期: 2017-03-21

作者简介: 郝喜海(1962-),男,吉林东丰人,湖南工业大学教授,博士生导师,主要从事生态型功能包装材料和通用包装技术方面的研究, E-mail: 562808345@qq.com

1.1.1 EVA 与无机填料共混改性

将 EVA 树脂与具有特定性质的无机填料(如常规填料、碳系填料、纳米粉体等)进行共混,通过优化配方可以得到具有特殊功能的高性能复合材料。

张晓璐等人^[4]采用微波晶化法合成了插层组装的锰镁铝水滑石,并将其分别按 5% 和 20% 的添加质量分数与 EVA 共混制得复合材料。研究表明,改性水滑石的掺杂有效地提高了 EVA 复合材料的阻燃性能和力学性能。

M. Sabet 等人^[5]将碳纳米管(carbon nanotubes, CNT)与 EVA 熔融共混得到了 EVA/CNT 复合材料,研究发现 CNT 的掺杂降低了 EVA 复合材料的热释放速率,并大幅度提高了复合材料的热稳定性。Tian B. 等人^[6]以二维膨胀石墨(expanded graphite, EG)和一维碳纤维(carbon fiber, CF)为导热填料,通过与 EVA 树脂、石蜡共混得到复合材料(EVA form-stable phase change materials, FSPCM),研究表明复合材料的熔点和潜热分别为 45.63 °C 和 167.4 J/g,且 EG 和 CF 与 EVA 基体具有很好的相容性,并对复合材料的导热性具有协同增强作用。

R. Sonnier 等人^[7]将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 SiO_2 作为阻燃填料,对 EVA 树脂进行共混改性,研究发现适量阻燃填料的掺杂可在燃烧时促进隔热炭层的生成,从而达到阻燃效果。Zhang R. 等人^[8]制备并研究了 6 种 Fe_3O_4 /EVA 纳米复合材料的结晶行为,结果表明 Fe_3O_4 纳米粒子的掺杂有利于 EVA 晶体的成核,并降低了 EVA 基体的 ΔE (活化能)值。刘晶如等人^[9]将纳米 ZnO 与 EVA 材料熔融共混,所制备复合材料的熔融温度和结晶温度随 ZnO 含量的增加呈先减小后增大的变化趋势,且经过偶联剂处理后的 ZnO 有较好的分散性,能降低复合材料的复数黏度。

以上研究结果表明,无机填料的引入不仅使 EVA 复合材料兼具 EVA 基体与填料的特有性能,还进一步提高了 EVA 复合材料的力学性能和热稳定性,但此类材料也存在着无机填料分散不均匀和迁移析出等问题。

1.1.2 EVA 与高分子材料共混改性

将 EVA 与不同性质且具有良好相容性的高分子材料熔融共混,可得到具有多种优良性能的 EVA 改性材料^[10],从而达到改性的目的。

崔中纹等人^[11]将热塑性聚氨酯(thermoplastic polyurethane, TPU)与 EVA 熔融共混后发现,所制

备的 EVA/TPU 复合热熔胶具有较好的耐高低温性能,且当 TPU 的质量分数为 50% 时,复合材料的耐高低温性能最佳。Zhang N. 等人^[12]利用 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷(2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy) hexane, AD)诱导动态硫化和原位界面相容作用,制备了超韧性聚乳酸(poly(lactic acid, PLA)/EVA 共混物,研究发现 AD 的加入使共混物的相形态更加均匀,且两相间具有良好的界面相容性。Chen Y. 等人^[13]利用高密度聚乙烯(HDPE)对 EVA 进行共混改性,研究表明 HDPE 的引入使 EVA 基体发生异相成核的概率增加。

Tan C. 等人^[14]通过将 EVA 树脂与烷基胺表面改性的羧化纳米微晶纤维素(carboxylated nanomicrocrystalline cellulose, CNC)进行共混,制备了复合薄膜材料,研究发现 CNC 分散性良好,且大幅度提高了复合薄膜的机械性能和水蒸气的阻隔性能。A. Sonia 等人^[15]将微纤化纤维素(celluloses microfibrils, CMF)与 EVA 共混,所制备复合材料的机械强度在 CMF 添加质量分数小于 7.5% 时呈增长趋势,且 CMF 的掺杂大幅提高了复合材料的耐热老化性。

EVA 材料与高分子化合物共混制备的复合材料具有优越的性能,且不存在团聚和析出等问题,但由于 EVA 材料的相容性有限,与其他高分子材料不能完全相容,从而影响复合材料的性能。

1.2 接枝改性

EVA 材料的接枝改性,是利用其分子链上所带有的乙酰基,通过 NaOH 皂化后,与马来酸酐(maleic anhydride, MAH)等物质反应,从而改善 EVA 材料的性能^[16],反应方程式如图 2 所示^[17]。

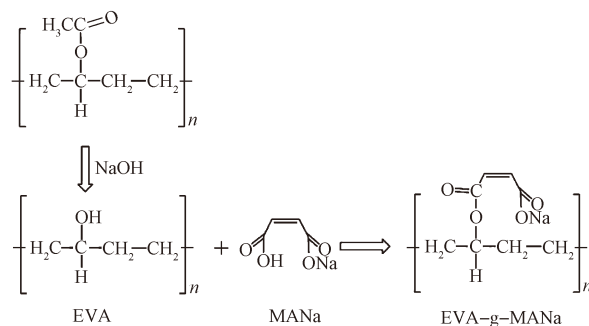


图 2 EVA 皂化接枝 MANa 反应方程式

Fig. 2 EVA saponification grafting MANa reaction equation

井昭等人^[18]通过气-固相法制备高氯化 EVA,

并通过氯化原位接枝法分别对甲基丙烯酸甲酯 (Methyl methacrylate, MMA) 和苯乙烯 (Styrene, St) 进行改性, 制备了 HCEVA-cg-MMA 和 HCEVA-cg-St 共聚物, 研究发现这两种共聚物硬度分别为 4 H 和 5 H, 其涂膜附着力为 1 级, 耐冲击性达到 50 cm。C. V. Chaudhari 等人^[19]以硫酸铜为均聚抑制剂, 制备得到 EVA-g-MAA 透明弹性体, 研究发现, 改性后 EVA 晶体结构有一定程度的破坏, 其表面能增加, 且随着 MAA 接枝率的增加, 改性材料的弹性模量逐渐增加。夏英等人^[17]通过熔融法将皂化 EVA 与马来酸钠反应, 得到 EVA-g-MANa 离聚物。研究发现, 单体比率是影响离聚物接枝的主要因素, 且在单体用量为 6 质量份、温度为 150℃、转速为 30 r/min 的条件下反应 10 min, 可获得最高的接枝率, 为 21.40%。

以上研究对 EVA 材料的接枝改性具有较强的目的性, 可在不掺杂其他填料的情况下对 EVA 材料从机理上进行改性, 从而得到功能化的 EVA 材料, 且接枝改性后 EVA 材料的性能相较于共混改性的 EVA 材料更加稳定。

1.3 交联改性

交联改性是指通过使用交联剂或电子辐射等方法^[20], 使两种高分子聚合物的分子链进行相互交联从而达到改性目的。

纪登鹏等人^[21]以过氧化二异丙苯 (dicumyl peroxide, DCP) 为交联剂, 通过交联改性制备了 HDPE/EVA 防水材料, 研究发现交联改性降低了防水材料的结晶度和软化温度, 提高了其拉伸强度, 且拉伸强度在 DCP 的质量分数为 1.2% 时最大。

张涛等人^[22]以硬脂酸 (stearic acid, SA) 和十一烯酸 (undecylenic acid, UA) 为表面改性剂、氢氧化镁为阻燃剂, 通过紫外光辐射将其与 EVA 基体进行交联, 制备了具有较高拉伸强度和断裂伸长率 of EVA 阻燃绝缘材料。J. Dutta 等人^[23]通过电子束辐射对 EVA 和热塑性聚氨酯 (thermoplastic polyurethane, TPU) 共混物进行辐射交联改性, 得到 EVA/TPU 复合材料 (如图 3 所示), 研究结果表明, 一定量的电子辐射可以改善复合材料的机械性能和热学性能, 并赋予其一定的耐油性。

EVA 材料经化学或物理交联改性后, EVA 的分子链与共混高分子的分子链或无机填料分子之间形成了氢键或共价键, 使复合材料原有的线性结构转变为网状结构, 从而提高其力学性能。

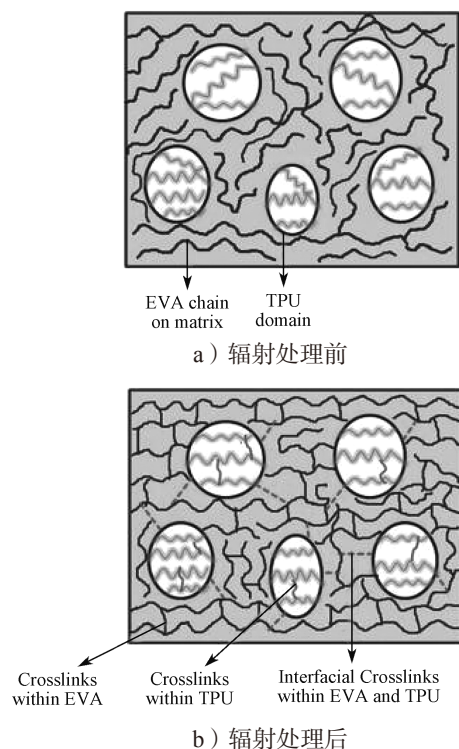


图 3 电子束辐射交联 EVA/TPU 复合材料

Fig. 3 Electron beam radiation crosslinked EVA/TPU composite materials

1.4 加工工艺

EVA 材料的加工工艺对其制品性能影响较大, 根据 EVA 材料级别和用途的不同选用合适的加工工艺, 可以最大程度上发挥 EVA 材料的优良性能。图 4 为 EVA 材料的加工工艺示意图。

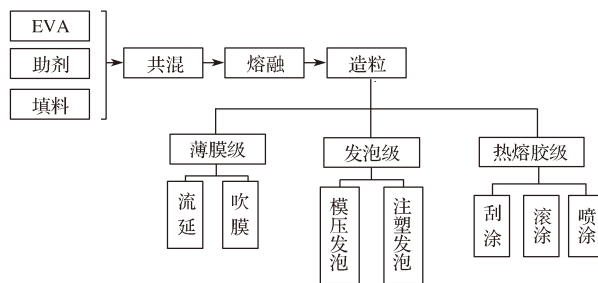


图 4 EVA 材料加工工艺示意图

Fig. 4 Processing technology of EVA materials

对于薄膜级别的 EVA 材料可采用流延^[24]、吹膜等工艺制备具有不同功能的产品。汤明等人^[25]采用吹膜工艺制备了 EVA 薄膜, 研究发现不同工艺参数所制备的 EVA 薄膜其力学性能均不同。蔡朝辉等人^[26]对 EVA 树脂进行马来酸酐接枝改性并与 HDPE 共混, 采用流延工艺制备了 HDPE/EVA-g-MAH 复合热黏

合膜, 研究发现复合薄膜的力学性能随着马来酸酐接枝率的提高而增强。

对于发泡级别的 EVA 材料, 则可在发泡剂作用下采用模压发泡或注塑发泡两种工艺进行发泡成型^[27-28]。李学峰等人^[29]采用模压发泡工艺制备了 LDPE/EVA 发泡材料, 研究结果表明, 在温度为 170 °C、模压时间为 15 min 的工艺条件下制备的 LDPE/EVA 发泡材料的性能最优。刘灿培^[30]采用注塑发泡工艺制备了超轻 EVA/马来酸酐接枝的乙烯-丙烯酸酯共聚物发泡材料, 研究发现当硫化温度为 448 K、时间为 320 s 时, 所得超轻发泡材料的力学性能最优。

对于热熔胶级别的 EVA 材料, 根据其应用领域的不同, 可采用不同的加工成型工艺将其制备成胶膜、胶棒和胶粒^[31]; 根据其熔点和黏度等性能的不同又可采用刮涂、滚涂和喷涂的加工工艺进行制备, 例如采用喷涂工艺将高熔点、低黏度的 EVA 热熔胶喷涂于塑料、牛皮纸和金属等包装材料表面, 可增加其表面的摩擦系数, 从而达到防滑效果。

2 EVA 材料的应用

2.1 EVA 阻燃材料

EVA 材料具有良好的抗老化性、耐化学性以及力学性能, 现已广泛应用于电缆护套、建材、生活日用品等领域^[32]。但由于 EVA 自身极易燃烧, 且燃烧后产生浓烟, 极大地局限了其应用领域^[33], 因此由单种或者多种阻燃剂协同作用的 EVA 改性阻燃材料成为近几年应用的热点。

连汗青等人^[34]将聚磷酸铵衍生物 (ammonium polyphosphate derivatives, MAPP) 与 EVA 复合制备了阻燃 EVA 泡沫材料, 研究发现当 MAPP 添加质量分数为 20% 时, 体系的极限氧指数 (limiting oxygen index, LOI) 可达 27.6%, 且燃烧测试标准 (UL-94) 为 V-0 级别, 阻燃材料的综合性能最优。J. Alongi 等人^[35]将环糊精纳米海绵-磷化合物的络合物作为阻燃剂与 EVA 共混, 所制备的新型 EVA 膨胀阻燃材料燃烧时, 由于阻燃剂在磷酸体系中受热脱水产生了焦炭和水蒸气, 从而达到阻燃作用。Wu X. 等人^[36]分别将膨胀石墨 (expanded graphite, EG)、天然石墨 (natural graphite, NG) 和氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 与 EVA 进行共混制备了碳系 EVA 阻燃材料, 研究发现 EVA/EG 复合材料的阻燃效果最好, 且该材料有望被应用于阻燃电缆护套的制备中。

Ye L. 等人^[37]以硼氢硅氧烷 (borohydrogensiloxane, BSil) 与氢氧化镁为阻燃剂, 通过协同作用制备了 EVA/MgOH/BSil 阻燃材料, 其热释放速率 (heat release rate, HRR) 下降约 23%, 熔体黏度增加且促进了焦层的生成, 从而提高了其阻燃性。Tang M. 等人^[38]以膨胀石墨为阻燃剂, 聚磷酸铵和红磷母料为增效剂, 通过协同作用制备了 EVA/HDPE 阻燃材料, 研究发现阻燃剂与增效剂的协同作用提高了材料的热分解温度, 并促进了稳定残余焦化物的形成, 起到了隔热和阻燃的作用。M. Entezam 等人^[39]以聚磷酸铵 (ammonium polyphosphate, APP) 和季戊四醇 (pentaerythritol, PER) 为阻燃剂、有机改性纳米黏土为填料, 制备了 EVA 共混阻燃材料, 研究发现纳米黏土颗粒在 EVA 体系中具有良好的分散性, 且与阻燃剂具有一定的协同作用。

2.2 EVA 导电材料

导电高分子材料, 通常是将高分子材料与导电粒子共混后得到的复合导电材料, 其加工简便、应用范围较广, 现多被用于航空航天和电子信息工程等领域^[40-42]。

肖淑娟等人^[43]将石墨烯与 EVA 材料复合, 研究发现石墨烯的掺杂使 EVA 基体的电阻率大大降低, 而力学和热学性能有所提高。I. H. Tavman^[44]分别将膨胀石墨、天然石墨与 EVA 树脂熔融共混, 制备了碳系 EVA 复合导电材料, 研究发现由于 EG 的特殊结构, 其复合材料的电导率和热扩散率均高于 EVA/UG 复合材料。Yuan N. Y. 等人^[45]将氧化还原石墨烯 (redox graphene, RGO)、聚苯胺 (polyaniline, PANI) 和 EVA 三者共混, 通过协同作用制备了 EVA 复合导电材料, 研究发现当 RGO 与 PANI 的添加质量分数分别为 4.0% 和 8.0% 时, 所得复合材料的电导率从 $1.2 \times 10^{-14} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提高到 $1.07 \times 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 并且热稳定性也有所提高。M. Rahaman 等人^[46]通过原位聚合技术制备了 EVA/PANI 复合导电材料, 研究发现随着聚苯胺添加质量分数的增加, 复合材料的电导率随之提高。

2.3 EVA 发泡材料

EVA 发泡材料是经发泡剂作用制得的一种气相与固相共存的新型材料, 具有耐腐蚀、抗老化、柔软性好和密度小等特点, 在鞋底材料、缓冲包装等领域应用广泛^[47-48]。

R. Spina^[49]利用两种不同类型的 ADC 化学发泡

剂制备了 EVA/PE 发泡材料, 研究发现经不同发泡剂作用所得材料的孔隙率、着色率以及分解温度范围都有所差异。熊祖江等人^[50]利用偶氮二甲酰胺 (azodicarbonamide, AC) 为发泡剂制备了 EVA 发泡材料, 并研究了不同 VA 含量对于发泡材料性能的影响, 研究发现材料的密度、泡孔密度以及发泡倍率随 VA 含量的增加而增加, 而泡孔尺寸和力学性能则随之减小, 且当 VA 的质量分数为 80% 时材料具有最小的冲击回弹率, 可作为鞋底减震材料。麻玉龙等人^[51]利用模压发泡法制备了 EVA 吸声材料, 研究发现吸声材料的性能主要取决于孔隙率和空腔厚度, 当孔隙率为 76.9%、空腔厚度为 10 mm 时, 材料的吸声系数和降噪系数均最大。

3.3 其它材料

EVA 材料除了在上述领域应用广泛, 还常被用于太阳能封装胶膜、热熔胶和包装薄膜等方面。

李海波等人^[52]通过接枝改性分别制备了 EVA 接枝丙烯酸、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷 (KH-570)、甲基丙烯酸甲酯的太阳能封装胶膜材料。研究发现 EVA-g-KH-570 胶膜性能最佳, 具有较好的剥离强度、交联度、透光率、耐热耐老化性等特点。陈均志等人^[53]通过马来酸酐改性 C5 石油树脂作为增黏剂, 制备了一种新型 EVA 热熔胶, 研究发现当 EVA、MAH-C5、石蜡添加质量分数分别为 38%、43%、6% 时, 所制备的热熔胶热学和力学性能最佳。K. Wattananawinrat 等人^[54]将低密度聚乙烯与 EVA 共混再掺入不同种类的精油, 制备了具有一定抗菌性能的改性食品包装膜, 通过对比实验发现 EVA 与 LDPE 共混可以减少精油的挥发, 且含有肉桂皮精油的薄膜抗菌效果最佳。

3 展望

EVA 材料由于其优异的性质, 现已被国内外学者广泛研究, 其改性产物也已被应用到多个领域, 但是 EVA 材料的改性方法仍存在较多问题。

1) 无机填料的分散性与安全问题。共混改性复合材料中的无机填料极易团聚, 且存在迁移析出的安全隐患, 从而很大程度上局限了 EVA 复合材料的加工和应用范围。因此, 未来应加强无机填料理化改性的研究, 以增强其在 EVA 基体中的分散性和稳定性。

2) EVA 材料相容性的拓展。由于 EVA 自身结构的局限性, 导致适合与其共混改性的高分子材料数

量有限, 在今后的研究中可先对 EVA 基体进行改性, 以增强其与高分子材料的相容性, 进一步扩展其应用范围。

3) EVA 材料加工工艺的研究。目前对 EVA 材料的研究多集中于分子层面的改性处理, 而对其宏观加工工艺, 即通过喷涂、刮涂等工艺将 EVA 与其它材料进行复合的研究较少, 因此该领域具有较高的研究价值。

4) EVA 材料应用的拓展。EVA 材料现已被广泛用于阻燃、导电、热熔胶、发泡材料等领域, 未来其在防滑运输包装方面将发挥重要作用。例如, 可采用 EVA 对塑料、牛皮纸和金属等包装材料表面进行处理, 改变其摩擦系数, 改善堆码性能, 提高运输效率, 降低运输成本, 进一步提升 EVA 材料的商业价值。

参考文献:

- [1] 黄 诚, 彭粉成, 朱桂生. EVA 树脂生产技术现状及应用研究进展 [J]. 乙醛醋酸化工, 2016 (5): 6-11.
HUANG Cheng, PENG Fencheng, ZHU Guisheng. Research Status and Application of EVA Resin Production Technology [J]. Acetaldehyde Acetic Acid Chemical, 2016 (5): 6-11.
- [2] DUTTA J, NASKAR K. Investigation of Morphology, Mechanical, Dynamic Mechanical and Thermal Behaviour of Blends Based on Ethylene Vinyl Acetate (EVA) and Thermoplastic Polyurethane (TPU) [J]. RSC Advances, 2014, 4(105): 60831-60841.
- [3] 徐 青. 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的生产技术与展望 [J]. 石油化工, 2013, 42(3): 346-351.
XU Qing. Production Technology and Prospect of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer [J]. Petrochemical Technology, 2013, 42(3): 346-351.
- [4] 张晓璐, 丁 彤, 王丽丽, 等. 插层改性锰镁铝水滑石对 EVA 阻燃及力学性能的影响 [J]. 化学工业与工程, 2016, 33(4): 33-37.
ZHANG Xiaolu, DING Tong, WANG Lili, et al. Effect of Anion-Intercalation Mn-Mg-Al Hydroxides on Flammability and Mechanical Property of EVA Composite [J]. Chemical Industry and Engineering, 2016, 33(4): 33-37.
- [5] SABET M, SOLEIMANI H, HOSSEINI S. Properties and Characterization of Ethylene-vinyl Acetate Filled with Carbon Nanotube [J]. Polymer Bulletin, 2016,

- 73(2): 419-434.
- [6] TIAN B, YANG W, LUO L, et al. Synergistic Enhancement of Thermal Conductivity for Expanded Graphite and Carbon Fiber in Paraffin/EVA Form-Stable Phase Change Materials[J]. Solar Energy, 2016, 127: 48-55.
- [7] SONNIER R, VIRETTO A, DUMAZERT L, et al. Fire Retardant Benefits of Combining Aluminum Hydroxide and Silica in Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer (EVA)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 128: 228-236.
- [8] ZHANG R, HE X, CHEN Q, et al. Crystallization Kinetics of Functionalized Fe_3O_4 /Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Nanocomposites Adhesives[J]. Journal of Macromolecular Science: Part B, 2016, 55(1): 55-72.
- [9] 刘晶如, 李涛, 王克, 等. 纳米 ZnO 填充乙烯-醋酸乙酯共聚物的动态流变行为[J]. 复合材料学报, 2015, 32(4): 1025-1031.
- LIU Jingru, LI Tao, WANG Ke, et al. Dynamic Rheological Behavior of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Filled with Nano- ZnO [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(4): 1025-1031.
- [10] 张荣军, 律微波. EVA 热熔胶改性研究进展[J]. 化学与黏合, 2011, 33(1): 55-56.
- ZHANG Rongjun, LÜ Weibo. Progress in Research on Modification of EVA Hot-Melt Adhesives[J]. Chemistry and Adhesion, 2011, 33(1): 55-56.
- [11] 崔中纹, 崔晓倩, 李光鹏, 等. 热塑性聚氨酯对 EVA 热熔胶的耐高低温改性研究[J]. 中国胶粘剂, 2015, 24(8): 22-25.
- CUI Zhongwen, CUI Xiaoqian, LI Guangpeng, et al. Study on EVA Hot-Melt Adhesive Modified by Thermoplastic Polyurethane in High and Low Temperature Resistance[J]. China Adhesives, 2015, 24(8): 22-25.
- [12] ZHANG N, LU X. Morphology and Properties of Super-Toughened Bio-Based Poly (Lactic Acid)/Poly (Ethylene-Co-Vinyl Acetate) Blends by Peroxide-Induced Dynamic Vulcanization and Interfacial Compatibilization[J]. Polymer Testing, 2016, 56: 354-363.
- [13] CHEN Y, ZOU H, LIANG M, et al. Melting and Crystallization Behavior of Partially Miscible High Density Polyethylene/Ethylene Vinyl Acetate Copolymer (HDPE/EVA) Blends[J]. Thermochimica Acta, 2014, 586(8): 1-8.
- [14] TAN C, PENG J, LIN W, et al. Role of Surface Modification and Mechanical Orientation on Property Enhancement of Cellulose Nanocrystals/Polymer Nanocomposites[J]. European Polymer Journal, 2015, 62: 186-197.
- [15] SONIA A, DASAN K P, ALEX R. Celluloses Microfibres (CMF) Reinforced Poly (Ethylene-Co-Vinyl Acetate)(EVA) Composites: Dynamic Mechanical, Gamma and Thermal Ageing Studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 228: 1214-1222.
- [16] 崔艳霞, 李淑君, 李华雨. 皂化 EVA 的研制[J]. 河南化工, 2000 (7): 13-14.
- CUI Yanxia, LI Shujun, LI Huayu. The Preparation of Saponified EVA[J]. Henan Chemical Industry, 2000(7): 13-14.
- [17] 夏英, 邓亚男, 段效威, 等. 熔融法皂化 EVA 接枝 MANa 离聚物的制备及影响因素的研究[J]. 弹性体, 2013, 23(5): 7-11.
- XIA Ying, DENG Yanan, DUAN Xiaowei, et al. Melt Preparation of Graft MANa onto Saponified EVA and Study of Its Effect Factors[J]. China Elastomerics, 2013, 23(5): 7-11.
- [18] 井昭, 李洪飞, 付金伦, 等. 气-固相法制备高氯化 EVA 及其氯化原位接枝改性研究[J]. 涂料工业, 2013, 43(7): 15-18.
- JING Zhao, LI Hongfei, FU Jinlun, et al. Preparation of High Chlorinate EVA by Gas-Solid Phase Process and Modification by Chlorinated in-Situ Grafting Copolymerization[J]. Paint & Coatings Industry, 2013, 43(7): 15-18.
- [19] CHAUDHARI C V, MONDAL R K, DUBEY K A, et al. Ethylene Vinyl Acetate Based Radiation Grafted Hydrophilic Matrices: Process Parameter Standardization, Grafting Kinetics and Characterization[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2016, 125: 213-219.
- [20] VAN GISBERGEN J G M, MEIJER H E H. Influence of Electron Beam Irradiation on the Microrheology of Incompatible Polymer Blends: Thread Break-Up and Coalescence[J]. Journal of Rheology, 1991, 35(1): 63-87.
- [21] 纪登鹏, 董延茂, 朱广爱, 等. 过氧化物交联改性 PE-HD/EVA 防水材料的研究[J]. 中国塑料, 2016, 30(3): 60-66.
- JI Dengpeng, DONG Yanmao, ZHU Guangai,

- et al. Peroxide Crosslinked PE-HD/EVA Waterproof Materials[J]. China Plastic, 2016, 30(3): 60-66.
- [22] 张涛, 李忠华, 李迎. 紫外光交联无卤阻燃聚乙烯醋酸乙烯酯绝缘材料的研制[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(9): 137-141.
- ZHANG Tao, LI Zhonghua, LI Ying. Photocrosslinking of Halogen-Free Flame Retardant Ethylene Vinyl Acetate Copolymer /Magnesium Hydroxide Blends[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(9): 137-141.
- [23] DUTTA J, CHATTERJEE T, DHARA G, et al. Exploring the Influence of Electron Beam Irradiation on the Morphology, Physico-Mechanical, Thermal Behaviour and Performance Properties of EVA and TPU Blends[J]. Rsc Advances, 2015, 5(52): 41563-41575.
- [24] 李菲, 郝喜海, 王振中, 等. 流延法制备 PVA/TiO₂ 复合薄膜的性能研究[J]. 包装学报, 2010, 2(4): 67-70.
- LI Fei, HAO Xihai, WANG Zhenzhong, et al. Performance Research of PVA/TiO₂ Compound Film by Solution Casting[J]. Packaging Journal, 2010, 2(4): 67-70.
- [25] 汤明, 王晓丹, 李蕾. 薄膜级 EVA 树脂的结构与性能[J]. 合成树脂及塑料, 2012, 29(3): 61-65.
- TANG Ming, WANG Xiaodan, LI Lei. Structure and Properties of Film Grade EVA Resin[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2012, 29(3): 61-65.
- [26] 蔡朝辉, 沈勇. HDPE/EVA 共混物热粘合薄膜的制备与研究[J]. 塑料制造, 2008(6): 74-76.
- CAI Chaohui, SHEN Yong. Manufacturing and Study of HDPE/EVA Polyblend Heat-Bonded Film[J]. Plastics Manufacture, 2008(6): 74-76.
- [27] 马建中, 邓富泉, 薛朝华, 等. 发泡 EVA 轻质材料的研究进展[J]. 中国皮革, 2011(20): 117-121.
- MA Jianzhong, DENG Fuquan, XUE Chaohua, et al. Progress and Study of EVA-Based Foam Light Materials[J]. China Leather, 2011(20): 117-121.
- [28] 曾广胜, 徐成, 江太君. 发泡木塑复合材料发泡及成型工艺研究[J]. 包装学报, 2011, 3(4): 27-32.
- ZENG Guangsheng, XU Cheng, Jiang Taijun. Investigation of Foaming and Molding of Micro-Foamed Wood Plastic Composites[J]. Packaging Journal, 2011, 3(4): 27-32.
- [29] 李学锋, 吴华. LDPE/EVA 发泡材料的研制[J]. 现代塑料加工应用, 2000, 12(3): 9-12.
- LI Xuefeng, WU Hua. Preparation of LDPE/EVA Foamed Plastics[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2000, 12(3): 9-12.
- [30] 刘灿培. 注射超轻 EVA/Fusabond 材料的交联发泡动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(4): 244-247.
- LIU Canpei. The Kinetic Study on Crosslinking-Blowing Behavior of Injection Super Light EVA/Fusabond Blowing Material[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2005, 21(4): 244-247.
- [31] 赵淑媛, 王洪学, 宋克祥, 等. EVA 型热熔胶的成型与应用[J]. 化学与粘合, 2000(2): 87-88.
- ZHAO Shuyuan, WANG Hongxue, SONG Kexiang, et al. Machine-Shaping and Application of EVA-Type Hot-Met Adhesive[J]. Chemistry and Adhesion, 2000(2): 87-88.
- [32] 林立. 新型磷氮阻燃剂的合成及膨胀阻燃 LDPE 和 EVA 的应用研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2013.
- LIN Li. Synthesis of a Novel Phosphorus-Nitrogen Containing Flame Retardant and Its Application in Intumescent Flame Retardant LDPE and EVA[D]. Haerbin: Northeast Forestry University, 2013.
- [33] LI B, JIA H, GUAN L M, et al. A Novel Intumescent Flame-Retardant System for Flame-Retarded LLDPE/EVA Composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(6): 3626-3635.
- [34] 连汉青, 郑玉婴, 邱洪峰. MAPP 阻燃 EVA 泡沫复合材料的制备及其性能[J]. 化工学报, 2016, 67(7): 3055-3062.
- LIAN Hanqing, ZHANG Yuying, QIU Hongfeng. Preparation and Performance Characteristic of MAPP Flame-Retardant EVA Foamed Composites[J]. CIESC Journal, 2016, 67(7): 3055-3062.
- [35] ALONGI J, POSKOVIC M, FRACHE A, et al. Novel Flame Retardants Containing Cyclodextrin Nanosponges and Phosphorus Compounds to Enhance EVA Combustion Properties[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(10): 2093-2100.
- [36] WU X, WANG L, WU C, et al. Influence of Char Residues on Flammability of EVA/EG, EVA/NG and EVA/GO Composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(1): 54-63.
- [37] YE L, MIAO Y, YAN H, et al. The Synergistic Effects of Boroxo Siloxanes With Magnesium Hydroxide in Halogen-Free Flame Retardant EVA/MH Blends[J].

- Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(4): 868–874.
- [38] TANG M, QI F, CHEN M, et al. Synergistic Effects of Ammonium Polyphosphate and Red Phosphorus with Expandable Graphite on Flammability and Thermal Properties of HDPE/EVA Blends[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2016, 27(1): 52–60.
- [39] ENTEZAM M, KHONAKDAR H A, JAFARI S M A, et al. Thermal Stability and Flammability of Ethylene Vinyl Acetate Copolymers in Presence of Nanoclay and a Halogen-Free Flame Retardant[J]. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2016.
- [40] BAUHOFFER W, KOVACS J Z. A Review and Analysis of Electrical Percolation in Carbon Nanotube Polymer Composites[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(10): 1486–1498.
- [41] WINEY K I, KASHIWAGI T, MU M. Improving Electrical Conductivity and Thermal Properties of Polymers by the Addition of Carbon Nanotubes as Fillers[J]. MRS Bulletin, 2007, 32(4): 348–353.
- [42] ALIG I, PÖTSCHKE P, LELLINGER D, et al. Establishment, Morphology and Properties of Carbon Nanotube Networks in Polymer Melts[J]. Polymer, 2012, 53(1): 4–28.
- [43] 肖淑娟, 于守武, 谭小耀. EVA/石墨烯复合材料的制备及性能研究[J]. 化学世界, 2015, 56(8): 501–505.
XIAO Shujuan, YU Shouwu, TAN Xiaoyao. Study on Preparation and Properties of EVA/Grapheme Composites[J]. Chemical World, 2015, 56(8): 501–505.
- [44] TAVMAN I H. Preparation and Characterization of Conductive Polymer Nanocomposites Based on Ethylene-Vinylacetate Copolymer (EVA) Reinforced with Expanded and Unexpanded Graphite[J]. Advanced Materials Research, 2015, 1114(5): 92–99.
- [45] YUAN N Y, MA F F, FAN Y, et al. High Conductive Ethylene Vinyl Acetate Composites Filled with Reduced Graphene Oxide and Polyaniline[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012, 43(12): 2183–2188.
- [46] RAHAMAN M, CHAKI T K, KHASTGIR D. Modeling of DC Conductivity for Ethylene Vinyl Acetate (EVA)/Polyaniline Conductive Composites Prepared Through Insitu Polymerization of Aniline in EVA Matrix[J]. Composites Science and Technology, 2012, 72(13): 1575–1580.
- [47] WANG B, WANG M, XING Z, et al. Preparation of Radiation Crosslinked Foams from Low-Density Polyethylene/Ethylene-Vinyl Acetate (LDPE/EVA) Copolymer Blend with a Supercritical Carbon Dioxide Approach[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(2): 912–918.
- [48] HOFFENDAHL C, DUQUESNE S, FONTAINE G, et al. Decomposition Mechanism of Fire Retarded Ethylene Vinyl Acetate Elastomer (EVA) Containing Aluminum Trihydroxide and Melamine[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 113: 168–179.
- [49] SPINA R. Technological Characterization of PE/EVA Blends for Foam Injection Molding[J]. Materials & Design, 2015, 84: 64–71.
- [50] 熊祖江, 贯丽华, 王旭, 等. 醋酸乙烯酯含量对乙烯-醋酸乙烯酯发泡材料性能的影响[J]. 中国皮革, 2015, 44(13): 42–45.
XIONG Zujiang, GUAN Lihua, WANG Xu, et al. Effect of the Vinyl Acetate Content on the Characterization of EVA Foamed Materials[J]. China Leather, 2015, 44(13): 42–45.
- [51] 麻玉龙, 尹晓刚, 付海, 等. EVA发泡材料吸声性能的研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(7): 122–126.
MA Yulong, YIN Xiaogang, FU Hai, et al. Study on Sound Absorption Properties of EVA Foam Materials[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(7): 122–126.
- [52] 李海波, 戚嵘嵘, 冯杰, 等. 太阳能电池用EVA封装胶膜的性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2016, 25(4): 22–25.
LI Haibo, QI Rongrong, FENG Jie, et al. Study on Properties of EVA Encapsulant for Solar Cell[J]. China Adhesives, 2016, 25(4): 22–25.
- [53] 陈均志, 代辉, 唐宏科. 用改性石油树脂作增粘剂制EVA热熔胶的研究[J]. 精细石油化工, 2002(6): 1–3.
CHEN Junzhi, DAI Hui, TANG Hongke. Study on Preparation of EVA Hot Melt Adhesive with Modified Petroleum Resin as Tackifier[J]. Speciality Petrochemicals, 2002(6): 1–3.
- [54] WATTANANAWINRAT K, THREEPOP NATKUL P, KULSETTHANCHALEE C, et al. Morphological and Thermal Properties of LDPE/EVA Blended Films and Development of Antimicrobial Activity in Food Packaging Film[J]. Energy Procedia, 2014, 56: 1–9.

(下转第86页)